



TITLE:

# <抄録>ホタルの発光物質luciferinの構造と合成

AUTHOR(S):

杉田, 利夫

---

CITATION:

杉田, 利夫. <抄録>ホタルの発光物質luciferinの構造と合成. 防虫科学  
1963, 28(2): 44-46

ISSUE DATE:

1963-05-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/158382>

RIGHT:

けられた。50万匹以上の雌から約 10mg えられたにすぎない。それは一種のアルコールであって、10-trans-12-cis-Hexadecadien-1-ol である。これはすでに数分子の濃度でも雄の触角に作用して誘引作用を起す。性誘引物質以外にフェロモンに属するものとしては、ミツバチの女王蜂物質  $\Delta^2,9$ -Oxa-decen-1-säure とか、アリ、シロアリ、ミツバチの道しるべ物質 (Spurmarkierungsstoff) がある。 (富田 一郎)

#### ワモンゴキブリの性誘引物質の単離と構造決定

Isolation and Identification of the Sex Attractant of the American Cockroach.

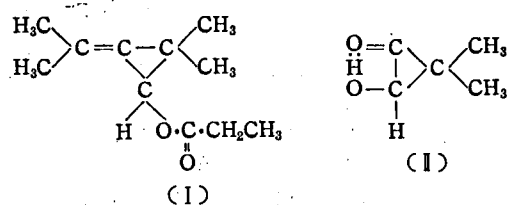
Martin Jacobson, Morton Beroza and Robert T. Yamamoto. *Science*, 139, 48 (1963)

未交尾の雌ワモンゴキブリ *Periplaneta americana* (L.) は雄に対して強い興奮と特徴のある翅を上げる運動を引き起す誘引物質を出す。Wharton 等 [Science, 137, 1062 (1962)] は多くの雌の成虫が這い廻った戸紙から 28 $\mu$ g の純粋の性誘引物質を得たが構造を決定するに至らなかった。

著者等は他の方法でより純粋な活性物質を多量に得ることが出来た。多数の未交尾の雌成虫を入れた金属容器中を通した空気を少量の 0.1%-HCl を入れドライアイスで冷却したフラスコ中に導き凝縮させる。ここで得られた凝縮液を hexane で抽出、濃縮して黄色の半固体物質を得た。これを珪酸でクロマトグラフし、10% の ether を含む hexane で溶出する部分に活性の高い黄色油状物質が得られる。これを更に水蒸気蒸溜して純粋の誘引物質を得た。ここで得た純粋の物質 12.2mg は約 10,000 匹の雌虫から 9 ヶ月間搾取した量に相当し、特有の香気をもった油状物質で、 $10^{-14}$   $\mu$ g 以下で雄に反応を起させる。

この物質はガスクロマトグラフで単一ピークを示し、元素分析値は  $C_{11}H_{18}O_2$  に相当し、旋光度は持たず、紫外部に吸収を示さない。赤外吸収スペクトルによると ester であり、isopropylidene 基を持つことが判る。2.2mg の誘引物質を  $PtO_2$  で水添すると 1.1mole の水素を吸収し不活性の油状物質を生ずる。この物質の IR は isopropylidene 基の消失と isopropyl 基の生成を示す。誘引物質は hydrogenolytic chromatography により ethane と 2,2,4-trimethylpentane を生ずる。N.m.r. スペクトル (60mc/sec) は 75.5cy/sec に 6proton, 140.5cy/sec に 1proton の吸収を示す。2.2mg の飽和化合物を alkali 加水分解すると、当量 182 を示し 1.5mg の液体第二級 alcohol と propionic acid を生ずる。4mg の誘引物質を periodate-perma-

nganate 試薬で酸化すると propionic acid, acetone 及び 2.2mg の中性物質 (他のデータから II と考えられる) を得る。この中性物質を更に periodic acid で酸化すると dimethylmalonic acid を生ずる。以上のデータから誘引物質の構造は I であると結論された\*。



I の構造はこの dihydro- 化合物を次の方法で合成して確認している。即ち 2,4-dimethyl-2-pentene と diazoacetate から 2,2-dimethyl-3-isopropylcyclopropanecarboxylic acid を合成し四酢酸鉛とヨウ素で 2,2-dimethyl-1-iodo-3-isopropylcyclopropane とし silver propionate を作用させ dihydro-I を得た。

(杉田 利夫)

#### ホタルの発光物質 luciferin の構造と合成

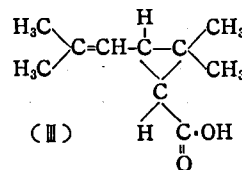
The Structure and Synthesis of Firefly Luciferin.

E. H. White, F. McCappa and G. F. Field  
*J. Am. Chem. Soc.*, 85, 337 (1963)

種々の生体発光 bioluminescence の研究はこれ迄永年にわたって行われてきたが、一般に生体発光は酵素 luciferase の作用により酸化されやすい物質 luciferin と酸素の反応によって生ずることが明らかにされている。著者はアメリカホタル *Photinus pyralis* の luciferin の構造を決定し、又その合成に成功した。

ホタルの luciferin は精製することが困難で、非常に少量しか得られないため (本研究では全部で僅か 30mg の物質が使用できた) 元素分析は一つの例外以外は行わなかった\*\*。

\* 訳者註。この構造がピレトリンの構造、即ち第一菊酸 (III) の ester と非常に良く似ているのは興味あることである。



\*\* 前報で luciferin に対して  $C_{13}H_{12}N_2O_3S_2$  の分子式が得られているがこれは結果的には間違いで  $C_{11}H_{18}N_2O_3S_2$  であった。

Luciferin は淡黄色の微細結晶で mp190° で分解する。再結は困難で、分解せずに昇華することもできず、酸、酸素、光に対して不安定である。無酸素塩基性溶液中では安定であるが、酸素を含む場合はただちに酸化されて dehydroluciferin となる。スポットテストの結果容易に diazonium ion と coupling する基を持ち、thiol, thioketone, disulfide 及び塩基性窒素基を持たない。水溶液の UV-spectrum は 265m $\mu$  (log $\epsilon$  3.90), 327m $\mu$  (log $\epsilon$  4.30) に吸収を示し、アルカリ溶液中では 283m $\mu$  (log $\epsilon$  3.88), 383m $\mu$  (log $\epsilon$  4.27) に移動する。この変化及び pH による electrophoretic mobility, fluorescence intensities 及び fluorescence excitation の変化からそれぞれ pKa8.4 の値が得られた。故に phenol 性基の存在が示される。

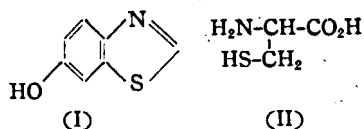
Luciferin は溶液中で強い発光を発するがこれは固定した高度に共役した構造に由来する。中性溶液では 535m $\mu$ (327m $\mu$  で励起), 塩基性溶液で 535m $\mu$ (385m $\mu$  で励起) の発光を発するが強度は塩基性溶液中の方が約4倍である。明らかに phenolate ion が発光体で、中性或は酸性溶液で励起された phenol は発光を発する前に proton を失う。

IR-spectrum により -OH と C=O 基の存在が明らかで、この C=O は luciferin が diazomethane と反応し ester を形成し、NH<sub>3</sub> と塩を作ることから carboxyl 基であることが判る。故に3個の酸素原子の存在は phenol と carboxylic acid である。

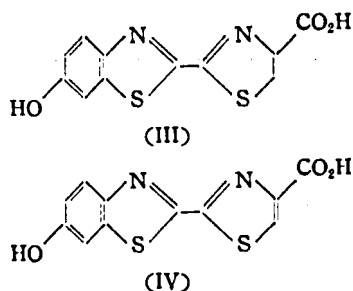
Luciferin を塩基性溶液中で酸素又は K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> で酸化すると容易に dehydroluciferin を生ずる。この物質も精製困難で高度減圧で昇華しても脱炭酸を起す。IR-spectrum は luciferin と同様であるが、UV-spectrum は長波長へ移動し ( $\lambda_{\max}$  273m $\mu$ (log $\epsilon$  3.95), 350m $\mu$  (log $\epsilon$  4.38)) luciferin より長い chromophore を持つことが判る。この物質は luciferin と異なり熱濃塩酸に対しても安定である。故に dehydroluciferin は不活性 N 及び S を持った thiazole 核を持ち、luciferin は thiazoline 環を持つと考えられる。

Luciferin 或は dehydroluciferin を Raney-Ni と ethanol 中で煮沸すると一種の分解生成物が得られるが、この UV-spectrum は *p*-aminophenol 或はその誘導体 *p*-(methylamino)-phenol と極似している。Luciferin を濃塩酸で処理すると2種の分解生成物を得る。その内昇華される結晶性物質は UV-spectrum から 6-hydroxybenzothiazol (I) であることが判った。I を Raney-Ni で処理すると相当する aniline 誘導体になるので、先の Raney-Ni 処理で得られた aminophenol は *p*-isomer であることが明らかである。塩酸加水分解物の水に可溶の部分は、その物質の paper-chromatography 及び Raney-Ni 処理後 ala-

nine を確認したことにより cysteine (II) であることが判った。更にモデル化合物と luciferin の UV-spectrum を比較検討することにより benzothiazol 環と thiazoline 環が直接結合した形が予想された。



Dehydroluciferin を diazomethane 及び acetic anhydride で順に処理すると acetyldehydroluciferin-methylester が得られる、この物質は luciferin や dehydroluciferin と異なり昇華により精製が可能で、分析の結果 C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> である、故に dehydroluciferin の分子式は C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> で、luciferin には C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S<sub>2</sub> の分子式をあたえるのが妥当である。この C<sub>11</sub> の分子式に対し、加水分解の結果及び UV-spectra データから luciferin の二重結合は hydroxy-benzothiazol 系と共役していることが明らかで、luciferin には (III), dehydroluciferin には (IV) の構造が導かれる。

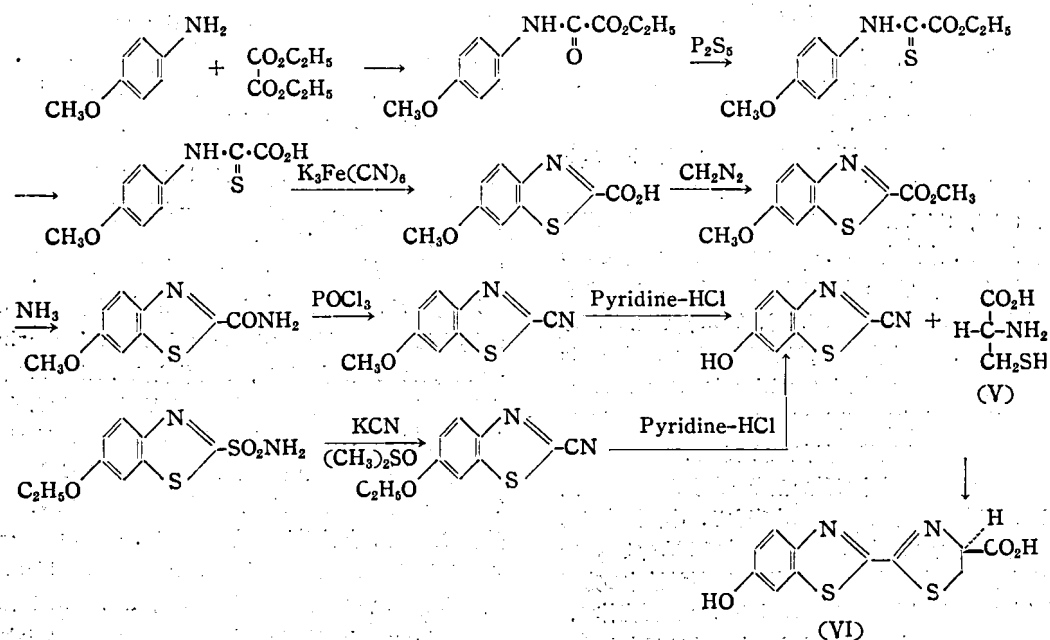


この luciferin の構造は n.m.r. spectrum により確認された。Aromatic 領域では 2.2 $\tau$  に二重線 (J<sub>4,5</sub> = 10c.p.s.), 2.5 $\tau$  に二重線 (J<sub>5,7</sub> = 3c.p.s.), 2.9 $\tau$  に中心を置く1対の二重線が現われ、これらは hydroxy-benzothiazole 部分の 4, 7, 5 個の proton を示す。Aliphatic 領域では A<sub>2</sub>X 系が明らかである (4.4 $\tau$  に三重線, 5.6 $\tau$  に二重線 J = 10c.p.s.)。

故にホタルの luciferin は 2-(6-hydroxy-2-benzothiazolyl)-d<sup>2</sup>-thiazoline-4-carboxylic acid (III) である。

#### Luciferin の合成

Luciferin の構造は次の経路で合成され確認された。ここで得られた luciferin の IR-, UV- 及び fluorescence spectra は天然 luciferin のそれと完全に一致し、又 *in vitro* での酵素発光活性も一致した。又この合成により D-cysteine (V) から天然 isomer が合成されたので天然の (-)-luciferin の絶対構造は (VI) で示され S-configuration を持つことが判った。



(杉田 利夫)

## 投稿規定

1. 防虫科学に関する研究論文なれば誰でも投稿出来る。但し原稿の取捨は編集会議で決める。又原稿中の字句については加除修正を行うことがある。原稿は本誌規定の原稿用紙を用いること。
2. 論文は邦文又は欧文とし邦文には欧文の、欧文には邦文の要約を添える。欧文はタイプライター使用の事。表題、著者名及び所属研究機関名等は邦文欧文両者を併記する事。
3. 邦文は平かな、新かな使いとし、欧語音読には片かなを用いる。但し物質名、人名等は欧文のままとする。写真、表及び図の説明は欧文とすること。図は白紙又は青線方眼紙に丁寧に墨書し原稿とは別紙とすること。
4. 動植物の学名の下には——を付ける(イタリック体となる)。和名は片仮名をもちいる。  
数字はすべてアラビア数字を用い、数量の単位はメートル法による。単位及び術語の略字等は次の例による。m(メートル), cm(センチメートル), mm(ミリメートル),  $\mu$ (ミクロン),  $m^2$ (平方メートル),  $m^3$ (立方メートル), cc(立方センチメートル), L(リットル), g(グラム), kg(キログラム), mg(ミリグラム), °(摂氏度), %(パーセント), pH(水素イオン濃度)

度), bp(沸騰点), fp(凝固点), mp(融点), cal(カロリー), Cal(大カロリー), MW(分子量), V(ボルト), kV(キロボルト), A(アンペア), mA(ミリアンペア), W(ワット), Atm(気圧), N(規定).

5. 句読点、カットには1割を与える。ハイフンは区割の罫線の上に明瞭に書くこと。文献には著者名、雑誌名(書名)、巻数、頁数、年号の順に記し、雑誌名には\_\_\_\_(イタリック体)、巻数には~~~~(ゴシック体)の下線をつけること。

(1) J. Cristol: J. Am. Chem. Soc., 69, 338(1947)

本文中の引用文献番号はカッコをつけて肩に小さく書く，文献は報文の最後に通し番号の順に列記する．邦文雑誌名は日本化学総覧，欧文雑誌名はChemical Abstracts; Biological Abstracts規定の略名に従う．

6. 校正は初校に限り著者が行うことを原則とする。
7. 別刷は50部贈呈する。それ以上の希望数に対しては実費を申受ける。
8. 原稿の送付には送状を附し、発送年月日、連絡先、原稿枚数、写真及図表数、別刷希望数等を記入する原稿校正の郵送は書留とし、投稿その他の連絡は下記にする。京都市左京区区内北白川

京都大学農学部 昆虫学研究室 内田俊郎